



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09278938 A**(43) Date of publication of application: **28.10.97**

(51) Int. Cl.

**C08K 5/54**  
**C08F 2/48**  
**C08F299/02**

(21) Application number: **08086462**(22) Date of filing: **09.04.96**(71) Applicant: **DAINIPPON INK & CHEM INC**

(72) Inventor: **HARAGUCHI KAZUTOSHI**  
**MURATA KAZUTAKA**

**(54) PRODUCTION OF COMPOSITE MATERIAL OF  
 ACTIVE ENERGY RAY-CURABLE RESIN WITH  
 METAL OXIDE**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject composite material excellent in transparency, surface hardness, heat resistance, etc., by finely dispersing a metal oxide into a resin by a specific method using a reactive monomer of an active energy ray-curable resin and a metal alkoxide.

**SOLUTION:** A homogeneous solution containing (A) a reactive monomer of an active energy ray-curable resin (preferably an acrylic monomer or oligomer such as polyester acrylate) and (B) a metal alkoxide (preferably a silicon alkoxide and/or titanium alkoxide) is applied to a substrate or cast into the substrate and the component A is polymerized by irradiation with active energy ray and the component B is polymerized by heating. A

photoreaction initiator having absorption band of 200-500nm is preferably used as a photoreaction initiator usually combinedly in order to polymerize the component A. A concentration of a metal oxide in the objective composite material is preferably 2-40wt.% and particle diameter of the metal oxide is preferably 25 $\mu$ m.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-278938

(43)公開日 平成9年(1997)10月28日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 5/54	K C D		C 0 8 K 5/54	K C D
C 0 8 F 2/48	M D H		C 0 8 F 2/48	M D H
299/02	M R N		299/02	M R N

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平8-86462

(22)出願日 平成8年(1996)4月9日

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 原口 和敏

千葉県千葉市稲毛区長沼原町317-1-4  
-901

(72)発明者 村田 一高

千葉県千葉市若葉区若松町975-10-4-  
101

(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 活性エネルギー線硬化型樹脂と金属酸化物との複合体の製造法

(57)【要約】

【課題】 本発明が解決しようとする課題は、金属酸化物が活性エネルギー線硬化型樹脂内でナノオーダーからミクロンオーダーで微細分散した、優れた透明性、表面硬度、耐熱性、機械的強度を有し、フィルム、塗膜、封止剤等に有用な、活性エネルギー線硬化型樹脂と金属酸化物との複合体の製造法を提供することにある。

【解決手段】 活性エネルギー線硬化型樹脂の反応性単量体と金属アルコキシドとを含む均質溶液を塗布もしくは型入れした後、活性エネルギー線照射により活性エネルギー線硬化型樹脂の反応性単量体を、加熱により金属アルコキシドを重合させることを特徴とする活性エネルギー線硬化型樹脂と金属酸化物との複合体の製造法。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 活性エネルギー線硬化型樹脂の反応性単量体と金属アルコキシドとを含む均質溶液を塗布もしくは型入れした後、活性エネルギー線照射により活性エネルギー線硬化型樹脂の反応性単量体を、加熱により金属アルコキシドを重合させることを特徴とする活性エネルギー線硬化型樹脂と金属酸化物との複合体の製造法。

【請求項2】 金属酸化物の含有量が2～40重量%であることを特徴とする請求項1記載の活性エネルギー線硬化型樹脂と金属酸化物との複合体の製造法。

【請求項3】 活性エネルギー線硬化型樹脂の反応性単量体又は該反応性単量体の部分硬化物の表面から金属アルコキシドを含む溶液を含浸させ、該溶液が均一に含浸される前に、反応性単量体及び／又は金属アルコキシドを反応させることによって得られる、複合体の厚み方向で金属酸化物の濃度が連続的に変化していることを特徴とする活性エネルギー線硬化型樹脂と金属酸化物との複合体の製造法。

【請求項4】 金属酸化物の濃度の最大値／最小値の値が1.5以上であることを特徴とする請求項3記載の活性エネルギー線硬化型樹脂と金属酸化物との複合体の製造法。

【請求項5】 含有される金属酸化物粒子の大きさが0.2μm未満であることを特徴とする請求項1～4記載のいずれか一つに記載の活性エネルギー線硬化型樹脂と金属酸化物との複合体の製造法。

【請求項6】 含有される金属酸化物粒子の大きさが0.2～5μmであることを特徴とする請求項5記載の活性エネルギー線硬化型樹脂と金属酸化物との複合体の製造法。

【請求項7】 活性エネルギー線硬化型樹脂の反応性単量体として、アクリレート系の単量体を用い、且つ、波長200～500nmの範囲に吸収バンドを持つ反応開始剤を使用することを特徴とする請求項1～6のいずれか一つに記載の活性エネルギー線硬化型樹脂と金属酸化物との複合体の製造法。

【請求項8】 金属アルコキシドとして、シリコンアルコキシド及び／又はチタンアルコキシドを用いることを特徴とする請求項1～7のいずれか一つに記載の活性エネルギー線硬化型樹脂と金属酸化物との複合体の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、金属酸化物が活性エネルギー線硬化型樹脂内でナノオーダーからミクロンオーダーで微細分散した、優れた透明性、表面硬度、耐熱性、機械的強度を有し、フィルム、塗膜、封止剤等に有用な、活性エネルギー線硬化型樹脂と金属酸化物との複合体の製造法に関する。

## 【0002】

2

【従来の技術】 活性エネルギー線硬化型樹脂は、硬化時間が極めて短く、作業効率が良いことから、コーティング剤、塗料、封止剤などに広く利用されている。しかしながら、該樹脂は軟質系のもが多く、表面硬度や耐熱性が不十分であるという問題や、また、十分な硬度を有する樹脂系においては、堅くて脆い為、機械的強度が乏しかったり、クラックが発生するなどの問題があり、その用途や使用条件が限定されている。

【0003】 一方、活性エネルギー線硬化型樹脂に、シリカやチタニアなどの金属酸化物粒子を分散混合させることによって、硬度や耐熱性を向上させる方法は既に知られている。これら金属酸化物粒子によって樹脂を強化する場合、出来るだけ粒径の小さな粒子を出来るだけ均質に分散させることが改良のポイントとなる。

【0004】 しかしながら、粒径が小さくなるほど、凝集し二次的な粒子を形成し易くなる為、粒径が逆に大きくなり、分散性や密着性が低下するといった問題があり、力学的特性をも効率的に向上させることは実現されていない。また、二次粒子の影響で透明性が著しく低下するために、塗料やコーティング剤等の用途に必要な特性が損なわれる問題があり、且つ金属酸化物は粒径が小さくなるほど、コストが指数的に増大する問題があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明が解決しようとする課題は、金属酸化物が活性エネルギー線硬化型樹脂内でナノオーダーからミクロンオーダーで微細分散した、優れた透明性、表面硬度、耐熱性、機械的強度を有し、フィルム、塗膜、封止剤等に有用な、活性エネルギー線硬化型樹脂と金属酸化物との複合体の製造法を提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明は、活性エネルギー線硬化型樹脂の反応性単量体と金属アルコキシドとを含む均質溶液を塗布もしくは型入れした後、活性エネルギー線照射により活性エネルギー線硬化型樹脂の反応性単量体を、加熱により金属アルコキシドを重合させることを特徴とする活性エネルギー線硬化型樹脂と金属酸化物との複合体の製造法である。

【0007】 本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂と金属酸化物との複合体の製造法は、金属酸化物の含有量が2～40重量%であることや、活性エネルギー線硬化型樹脂の反応性単量体又は該反応性単量体の部分硬化物の表面から金属アルコキシドを含む溶液を含浸させ、該溶液が均一に含浸される前に、反応性単量体及び／又は金属アルコキシドを反応させることによって得られる、複合体の厚み方向で金属酸化物の濃度が連続的に変化していることを特徴とする活性エネルギー線硬化型樹脂と金属酸化物との複合体の製造法を含むものである。

【0008】 更に、本発明の活性エネルギー線硬化型樹

脂と金属酸化物との複合体の製造法は、得られる複合体中の金属酸化物の濃度の最大値／最小値の値が1.5以上であることを特徴とする製造法や、得られる複合体に含有される金属酸化物粒子の大きさが $0.2\mu\text{m}$ 未満であることを特徴とする。また含有される金属酸化物粒子の大きさが、特に $0.2\sim 5\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項5記載の活性エネルギー線硬化型樹脂と金属酸化物との複合体の製造法をも含む。

【0009】本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂と金属酸化物との複合体の製造法は、用いる活性エネルギー線硬化型樹脂の反応性単量体として、特にアクリレート系の単量体を用い、且つ、波長 $200\sim 500\text{nm}$ の範囲に吸収バンドを持つ反応開始剤を使用することを特徴とする製造法や、用いる金属アルコキシドとして、特にシリコンアルコキシド及び／又はチタンアルコキシドを用いることを特徴とする製造法をも含むものである。

【0010】

【発明の実施の形態】以下に本発明を更に詳細に使用する。本発明に使用される活性エネルギー線硬化型樹脂は、赤外線、可視光線、紫外線又は電子線照射によって、反応性単量体の重合反応が進行し得られるもので、本発明においては、活性エネルギー線を照射することにより硬化反応が進行する反応性単量体及び／又は該単量体の部分反応重合物が使用される。

【0011】反応性単量体や部分反応重合物としては、具体的には、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエーテルアクリレート、エポキシアクリレート、ポリブタジエンアクリレート、シリコンアクリレート、アルキルアクリレートなどのアクリル系のモノマーやオリゴマー、液状ポリブタジエン化合物、

【0012】不飽和ポリエステル化合物、ポリエンーポリチオール化合物などのラジカル重合性化合物、アミノアルキッド樹脂、エポキシ系やビニルエーテル系などのカチオン重合性化合物などの市販の活性エネルギー線硬化型樹脂の反応性単量体や部分反応重合物が使用可能であるが、アクリル系のモノマーやオリゴマーが特に好ましい。

【0013】活性エネルギー線硬化型樹脂の反応性単量体を反応させるには、通常、光反応開始剤が併用される。本発明で使用される光反応開始剤としては、上述した活性エネルギー線硬化型樹脂系で通常用いられるラジカル系又はカチオン系の光反応開始剤が用いられ、具体的には、例えば、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾインエーテル、ベンジルジメチルケタール、ヒドロキシアルキルフェノン、アシルフォスフィンサイドなどのラジカル光反応開始剤や、オニウム塩及びその関連化合物、アリールジアツニウム塩、鉄アレーン錯体などのカチオン光反応開始剤を挙げることができる。

【0014】特に、 $200\sim 500\text{nm}$ の波長領域に吸収バンドを持つ光反応開始剤が好ましい。 $200\text{nm}$ 未

満の波長では樹脂、或いは空気成分などの吸収が著しくなるために、活性エネルギー線を有効に照射させることが困難であり、 $500\text{nm}$ を越える場合、均質ゾル溶液の熱安定性や光安定性が劣ることや、樹脂の熱振動の波長域と重なって、発熱などの問題が生じ好ましくない。

【0015】反応開始剤の添加量は、使用する反応開始剤の種類や反応性単量体の種類などによって異なり、一概に規定できないが、通常、反応性単量体100重量部に対して、 $0.1\sim 10$ 重量部、好ましくは $0.5\sim 5$ 重量部が使用される。 $0.1$ 重量部未満では反応性単量体の反応が不十分となり、 $10$ 重量部を越える場合には不純物となって、複合体の耐熱性や力学的特性を損なうため好ましくない。

【0016】本発明に使用する金属アルコキシドは、下記の一般式1で示されるシリコンアルコキシド系モノマーや、重合度 $2\sim 10$ 程度のそれらの部分加水分解重縮合物帯／又はそれらの混合物が用いられる。

【0017】(一般式1)

$R_nM(OR)_n$

(式中、MはSi、Rは炭素数 $1\sim 6$ のアルキル基、nは3又は4の整数を表わす。)

【0018】またMの金属原子として、Si以外に、Tiが好ましく用いられ、それ以外にもSn、Al、Zrであるものを単独または2種以上を混合して用いることもできる。

【0019】本発明の複合体は、以下に示す方法により得ることができる。金属アルコキシドと反応性単量体及び反応開始剤からなる均質ゾル溶液を基板上に塗布したり、型内に注入した後、金属アルコキシドを重縮合させて金属酸化物とし、次いで、活性エネルギー線を照射して反応性単量体を重合する方法。

【0020】または、金属アルコキシドと反応性単量体及び反応開始剤からなる均質ゾル溶液を型内注入や基板上塗布したものに、活性エネルギー線を照射して反応性単量体を重合させた後、金属アルコキシドを重縮合させて複合化する方法などによって得ることができる。

【0021】金属アルコキシドと反応性単量体からなる均質ゾル溶液には有機溶媒や水を含ませることが出来る。金属アルコキシドの重縮合反応は加水分解によって引き起こされるため、反応を進行させるためには水が必須である。水は金属アルコキシドと反応性単量体とのゾル溶液に含まれることが好ましいが、空気中の湿気水分を利用することも可能である。

【0022】特に、チタンアルコキシドなどの反応性の高い金属アルコキシドを使用する場合や、金属アルコキシドの部分重合物を使用する場合、或いは、薄膜形態で複合化を行う場合には空気中の湿気の利用が容易であり、ゾル溶液中に水を添加する必要のない場合が多い。ゾル溶液中に添加される水量としては金属アルコキシド量の $0\sim 8$ 倍モルで、ゾル溶液を不均質相分離させない

範囲で用いられる。

【0023】また、ゾル溶液中に水を添加する場合、均質ゾル溶液中で金属アルコキシドの重縮合反応を予め進行させて、溶液全体がゲル化する前に塗布するなどの方法を行うことも可能である。また、水を含まない均質ゾル溶液を湿润雰囲気中で攪拌させ溶液表面よりゆっくりと吸湿させながら金属アルコキシドの重縮合反応を進行させたものを用いることもできる。

【0024】更に、金属アルコキシドの反応を促進させるために、加熱処理などを反応途中に併用したり、また最終処理工程として行うことが好ましい。また、チタンアルコキシドやジルコニアアルコキシドのような、光によって反応し易い金属アルコキシドを併用する場合は、活性エネルギー線の照射時に、金属アルコキシドの反応も同時に進行し、極めて均質な複合体が得られる。

【0025】均質ゾル溶液に含ませる有機溶媒は金属アルコキシド、反応性単量体、反応開始剤、水を含むゾル溶液を均質化するために使用され、これらと相溶する有機溶媒が使用される。有機溶媒は使用する反応性単量体や金属アルコキシドの種類によって適切なものが異なるため、一概に規定できないが、例えば、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン（THF）等のエーテル系、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミド（DMA）、N-メチルピロリドン（NMP）等のアミド系、酢酸エチルや酢酸メチル等のエステル系、

【0026】アセトンや2-ブタノン（MEK）等のケトン系、メタノール、エタノール、2-プロパノール、ブタノール等のアルコール系、ヘキサンやシクロヘキサン等の炭化水素系、トルエン、キシレン、m-クレゾール、ベンゼン、ニトロベンゼン等の芳香族系、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタンやジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素系、ジメチルポリシロキサンやサイクロメチコン等のシリコン系、トリエチルアミン、ジエチルアミン、ピリジン等のアミン系、

【0027】その他には、ジメチルスルフォキシド（DMSO）、アセトニトリル、二硫化炭素、メチルエチルセルソルブ等の有機溶媒や、或いはアセチルアセトン、2,4-ペンタジオン等のジケトン系、アセト酢酸メチルやアセト酢酸エチル等のケトエステル、乳酸や乳酸メチル等のヒドロキシカルボン酸系、4-ヒドロキシー4-メチル-2-ペンタノン等のケトアルコール、モノエタノールアミンやジエタノールアミン等のアミノアルコール類等の有機溶媒を単独、もしくは複数混合して用いることが可能である。

【0028】また、本発明では金属アルコキシドの重縮合反応の反応触媒として、酸性触媒もしくは塩基性触媒を併用することが可能である。酸性触媒としては、ギ酸、酢酸等の有機酸、塩酸等の無機酸が用いられ、また塩基性触媒としては、アンモニア、トリエチルアミン、

ジメチルアミン、エチレンジアミン、ブチルアミン等の塩基性物質が用いられる。いずれの場合も、反応性単量体の硬化反応を大きく阻害しない範囲で且つ出来るだけ少量用いるのが好ましい。

【0029】本発明の複合体中に含まれる金属酸化物の濃度は、通常2~40重量%が好ましい。2重量%未満では本発明が目的とする複合化の効果が不十分となり、また40重量%を越えると、複合体が脆くなったり、クラックが発生し易くなるため好ましくない。

【0030】本発明の複合体に分散する金属酸化物の粒径の大きさは、使用する金属酸化物や樹脂の種類、使用目的などにより異なり、一概には規定できないが、通常、10 $\mu$ m以下、好ましくは5 $\mu$ m以下の範囲である。10 $\mu$ mを越えると複合体の力学的特性が低下するため好ましくない。粒径の最小値は特に規定されない。電子顕微鏡観察では5nm程度までの大きさの粒子が確認可能であるが、複合体中にこれ以下の粒径の粒子が存在していてもよい。

【0031】また、複合体中に分散した金属酸化物の粒径により、複合体の透明性が異なる。例えば、0.2 $\mu$ mより大きい粒径では乳白濁化、または白濁化した複合体が得られ、0.2 $\mu$ m未満の粒径では透明な複合体となる。従って、複合体中の金属酸化物の粒径を変えることで透明性が変化した複合体を得ることが可能である。この性質はアクリル系などの透明性樹脂を使用する場合に特に有用である。

【0032】本発明における複合体は、複合体中で金属酸化物の濃度が均質に分布した形態のもののみならず、金属酸化物濃度が複合体中で、特に複合体表面から厚み方向に向かって、傾斜的に変化した形態の成分傾斜複合体を含むものである。成分傾斜複合体としては、複合体中に含まれる金属酸化物の濃度の最大値が5~100重量%、最小値が0~30重量%であり、且つ、最大値と最小値の比（最大値/最小値）が1.5以上、好ましくは2以上のものである。本発明の成分傾斜複合体は、例えば、以下のような方法により得ることができる。

【0033】（1）反応性単量体または反応性単量体の部分硬化物を基板上に塗布したり、或いは型内に注入した後、該単量体の表面より金属アルコキシドを含む液を含浸させ、金属アルコキシドが均質に含浸される前に活性エネルギー線を照射して反応性単量体を完全に反応させて、樹脂内部に金属アルコキシドの濃度の傾斜構造を形成させた後、金属アルコキシドの重縮合反応を進行させて金属酸化物の濃度傾斜を有する複合体を得る方法。

【0034】（2）反応性単量体と金属アルコキシドを含む無水のゾル溶液を基板上に塗布し、湿润雰囲気中に保持することにより、金属アルコキシドの反応を塗膜表面付近で局所的に生じさせ、更に、塗膜内部に生じるゾル溶液の対流を利用して、塗膜内部に金属酸化物の濃度傾斜を形成させる。次いで、活性エネルギー線を照射し

て反応性単量体を完全に硬化させることにより傾斜複合体を得る方法。

【0035】(3) 反応性単量体と反応開始剤と金属アルコキシドを含むゾル溶液を基板上に塗布し、塗膜表面より金属アルコキシドを部分的に蒸発させた後、活性エネルギー線を照射して反応性単量体を完全に硬化させる。次いで、金属アルコキシドの重縮合反応を進行させて金属酸化物の濃度傾斜を有する複合体を得る方法などを挙げることができる。

【0036】ここで反応性単量体の部分硬化物とは、活性エネルギー線硬化型樹脂の反応性単量体を完全に硬化させる線量以下の活性エネルギー線を照射して、反応性単量体を部分的に反応させた部分硬化物であり、金属アルコキシドを含む液を含浸可能なものである。

【0037】部分硬化物の硬化の度合いについては、使用する反応性単量体の種類や金属アルコキシドを含む液の組成などによって異なり、一概には規定できないが、通常、反応性単量体を完全に硬化させるのに必要な線量の95%以下の線量を照射したものが使用される。

【0038】95%を越える線量を照射すると、通常、金属アルコキシドを含む液が効率的に含浸されない。また金属アルコキシドを含む液には、金属アルコキシドの他に、必要に応じて、水、有機溶媒、酸性触媒若しくは塩基性触媒、更に、反応性単量体及び反応開始剤を含ませることが可能である。

【0039】金属アルコキシドを含む液を含浸させる方法としては、液を塗布する方法や、金属アルコキシドを含む液に溶解しない状態の反応性単量体の部分硬化物を使用する場合には部分硬化物を液に浸漬させる方法などにより含浸操作を行うことが可能である。

【0040】有機溶媒の種類や量によって、塗膜内に透浸する速度が異なり、得られる複合体の傾斜形態が変化する。また、水或いは触媒を含む場合は、経時的に金属アルコキシドの重合度が変化することにより、塗膜内に透浸する金属アルコキシドの含浸速度も経時的に変化するため、それによって傾斜形態を変化させることが可能である。

【0041】また、含浸操作を行う雰囲気温度、湿度、雰囲気状態などを制御することによっても傾斜形態を変化させることが可能である。また、上述の(1)の方法では反応性単量体やその部分硬化物に金属アルコキシドを予め均質に含浸させておくことも可能であり、この場合、金属アルコキシドを含まない代わりに反応性単量体を含む溶液を含浸させる方法によっても金属酸化物の濃度傾斜構造を持つ複合体を得ることが可能である。

【0042】また、(2)の方法では無水のゾル溶液を保持させる湿潤雰囲気に金属アルコキシドの重合触媒を加えることが好ましく、特に、アンモニアなどの塩基性触媒の雰囲気とすることが好ましい。また、塗膜内のゾル溶液の対流は塗液表面より溶媒が蒸発する際の気化熱

によって塗膜表面温度が基盤面の温度より低下することにより生じるものと考えられ、溶媒キャスト温度、雰囲気、使用する溶媒の種類などが重要な要因となる。

【0043】それぞれの要因には更に複数の要因が内在し、相互に関連し合っている為、目的とする金属酸化物の濃度傾斜構造を持つ複合体の製造条件を一義的に決めることはできないが、通常、キャスト温度は-10℃～50℃が好ましい。50℃を越える場合は、キャスト速度が速くなり、均質な複合体が形成され易くなる。また、-10℃未満では、湿度が低下するため好ましくない。

【0044】使用する溶媒には親水性の有機溶媒が30%以上含まれていることが好ましく、特に沸点が50～200℃のものが好ましく用いられる。親水性溶媒が含まれない場合、金属アルコキシドの反応が塗膜表面でのみ生じるために、連続的な傾斜構造が得られなかったり、得られた金属酸化物粒子が大きくなるなどの問題が生じる為に好ましくない。

【0045】使用する溶媒の沸点が50℃未満の場合、傾斜構造が発現する前にキャストが終了し易く、好ましくない。また沸点が200℃を越える場合には、反対にキャスト速度が遅くなり過ぎて傾斜構造が発現しなくなる。また、塗液を冷却及びホットプレート上において、基板面とキャスト面に温度差を生じさせた状態でキャストすることも有効である。

【0046】上述の(3)の金属アルコキシドを塗膜表面より蒸発させる方法の場合は、使用する金属アルコキシドは沸点が200℃以下のものが特に好ましい。例えば、具体的には、テトラメトキシシランやテトラエトキシシランなどが挙げられる。

【0047】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明する。

(実施例1と比較例1) エポキシアクリレート系の反応性単量体(200EA; 共栄社化学株式会社製) 10g、光反応開始剤(1173; チバガイギー株式会社製) 0.3g、MS-51(テトラメトキシシランの部分重合体、三菱化学株式会社製) 8g、メタノール 5gのゾル溶液を攪拌し均質溶液とした後、ガラス板上に塗布して、室温(25℃、50%)でキャストした。

【0048】キャスト開始より1時間後に、紫外線を照射し、樹脂を完全に硬化させた。次いで、80℃で24時間熱処理を行い複合体を得た。クラックの発生もなく、透明性に優れた塗膜が得られた。得られた複合体を800℃で2時間焼成させた後の灰分より求めたシリカ量は約28重量%であった。表面硬度を測定したところ、6gf/μm<sup>2</sup>であった。MS-51を含まないエポキシアクリレート系の反応性単量体(200EA; 共栄社化学株式会社製)を実施例1と同様に紫外線照射して硬化させた硬化物の表面硬度は0.6gf/μm<sup>2</sup>であ

った。(比較例1)なお、表面硬度は島津製作所株式会社製の微小表面硬度計DUH-200を使用した。紫外線は160Wの高圧水銀ランプを光源とした。

【0049】(実施例2)ポリエステルアクリレート系の反応性単量体(9EGA)10g、光反応開始剤(1173)0.3g、テトラメトキシシラン(TMOS; 東京化成工業株式会社製)4g、メタノール5g、蒸留水2gのゾル溶液を攪拌し均質溶液とした後、25℃で約2日間攪拌させた。次いで、ガラス板上に塗布して、室温(25℃、50%)でキャストした。

【0050】キャスト開始より1時間後に160Wの高圧水銀ランプを光源とし紫外線を照射し樹脂を完全に硬化させた。次いで、80℃で24時間熱処理を行い複合体を得た。クラックの発生もなく、透明性に優れた塗膜が得られた。得られた複合体を800℃で2時間焼成させた後の灰分から求めたシリカ量は約10.5重量%であった。

【0051】(実施例3と比較例2)アクリレート系の反応性単量体と反応開始剤の混合物(ダイキュアクリアーSD-17; 大日本インキ化学工業株式会社製)3gとMS-510.3gとの溶液を攪拌し、均質ゾル溶液とした。ゾル溶液をポリカーボネート上に塗布し、2000rpmで20秒間スピンコートを行った後、125Wの高圧水銀ランプを光源とした紫外線を照射し、アクリレートを硬化させた。更に、80℃で24時間熱処理を行い複合体を得た。約8μmの膜厚の均質透明な塗膜が得られた。塗膜の鉛筆硬度を調べたところ複合体は2Hであり、MS-51を含まないダイキュアクリアーSD-17樹脂単体の紫外線硬化物(比較例2)ではHBであった。塗膜硬度が向上したことが判る。

【0052】(実施例4と比較例3)アクリレートと反応開始剤の混合物(ダイキュアクリアーSD-17)3g、MS-510.6g、テトラエトキシチタン(TETi; メルク株式会社製)とアセチルアセトン(関東化学株式会社製)との1:2錯体0.2gの溶液を攪拌し、均質ゾル溶液とした。ゾル溶液をガラス板に塗布し、紫外線を照射し、アクリレートを硬化させた。更に、80℃で24時間熱処理を行い複合体を得た。膜厚が約0.5mmの透明性の良い良好な塗膜が得られた。

【0053】走査型電子顕微鏡(SEM)により複合体断面を観察したところ、50~100nmの粒径の粒子が均質に分散しているのが観察された。800℃で約2時間焼成後の灰分より求めたシリカとチタニアの残量は約10重量%であった。一方、TETiの錯体を添加しない以外は実施例4と同様に処理した比較例3は、紫外線を照射後、クラックが発生し、良好な塗膜は得られなかった。尚、SEMは日立製作所株式会社製のS-800を用い、試料はPtで約3nmスパッタリングした。

【0054】(実施例5と比較例4)ポリエステルウレタンアクリレートと反応開始剤の混合物(ダイキュアコ

ート8714A; 大日本インキ化学工業株式会社製)5g、MS-510.7gの溶液を攪拌し、均質ゾル溶液とした。ゾル溶液をガラス板に塗布し、400rpmで20秒間スピンコートを行った後、80Wのメタルハライドランプを光源とし紫外線を照射し、アクリレートを硬化させた。更に、80℃で24時間熱処理を行い複合体を得た。約150μmの膜厚の均質透明な塗膜が得られた。

【0055】SEMにより複合体断面を観察したところ、50~200nmの粒径のシリカ粒子が均質に分散しているのが観察された。800℃で2時間焼成後の灰分より求めたシリカ量は約6重量%であった。引張試験を行ったところ、引張強度が4.5(Kg/mm<sup>2</sup>)、伸びが30%、弾性率が130(Kg/mm<sup>2</sup>)であった。また動的粘弾性測定を行ったところ、tanδピーク温度は100℃であった。

【0056】一方、MS-51を含まない以外は実施例5と同様にして得た比較例4は、引張強度は4.0(Kg/mm<sup>2</sup>)、伸びが27%、弾性率が100(Kg/mm<sup>2</sup>)であった。また、動的粘弾性測定を行ったところ、tanδピーク温度は83℃であった。ガラス転移温度が大きく向上しているのが判る。尚、引張試験は島津製作所株式会社製のオートグラフ2000を使用し、サンプル長1cm、引張速度1mm/分で行い、動的粘弾性測定はセイコー電子株式会社製のDMS-200を使用し、昇温速度2℃/分、1Hzで測定した。

【0057】(実施例6と比較例5)ポリエステルウレタンアクリレート(ダイキュアコート8714A)を基板に塗布し、紫外線(120Wの高圧水銀ランプ光源)を約3秒照射し、半硬化物を得た。なお、30秒照射で樹脂は完全に硬化した。半硬化物をTMOSとアセトン(混合重量比=10:1)の中に約1時間(30℃)浸漬させた。TMOS溶液より取り出し、メタノールで表面を洗浄後、0.5モル/lのアンモニア水溶液に1時間(30℃)浸漬させた。

【0058】次いで、紫外線を照射し、樹脂を完全に硬化させた後、80℃で24時間熱処理を行い複合体を得た。均質透明な複合体が得られた。図1に電子線マイクロアナライザー(EPMA)より得られた辞意指令6の複合体の表面付近のSiの分布を示している。X軸は表面より複合体内部の向かっての距離、Y軸はSiの濃度を表している。表面部に強いシリカ濃度を持ち、内部に向かってシリカ濃度が低下し、約50μm内部でシリカ濃度がゼロになる形態の傾斜構造が形成されている。シリカの最大濃度は約12重量%、最小値はゼロである。

【0059】比較例5として、樹脂に十分に紫外線を照射(30秒)し、完全に硬化させた後、実施例6と同様な処理を行いシリカとの複合化を図った。図2に比較例5で得られた複合体の表面付近のEPMAスペクトルを示す。シリカが殆ど導入されていないことが判る。シリ

カの最大濃度は約0.8重量%である。尚、EPMA測定は島津製作所株式会社製のEPM-810型を用いて、出力15kV-50nA、分解能1 $\mu$ m、100 $\mu$ m/分のスキャン速度、検出はSiのK $\alpha$ 線(7.126オームストロング)で行った。

【0060】(実施例7) ポリエステルアクリレート系の反応性単量体(9EGA) 10g、光反応開始剤(1173) 0.3g、TMOS 4g、メタノール 5g、蒸留水 2gのゾル溶液を攪拌し均質溶液とした後、ガラス板上に塗布して、室温(25℃、50%)でキャストした。キャスト開始より30時間後、紫外線を照射して、樹脂完全に硬化させた。次いで、80℃で24時間熱処理を行い複合体を得た。クラックの発生もなく、透明性に優れた塗膜が得られた。

【0061】得られた複合体を800℃で2時間焼成させた後の灰分より求めたシリカ量は約8重量%であった。EPMAにより、複合体断面のSi分布を調べた結果を図3に示す。表面のシリカ濃度が低く、内部に向かってシリカ濃度が向上する形態の傾斜複合体が得られた。溶媒キャストと紫外線照射時に表面よりTMOSが\*20

\* 蒸発したために図3のような形態の傾斜構造が発現したものと推定される。紫外線照射時には表面温度は50-60℃となっていた。尚、紫外線は160Wの高圧水銀ランプを光源とし、約30秒間紫外線を照射した。

【0062】

【発明の効果】本発明は、フィルム、塗料、封止剤などとして有用な、透明性、表面硬度、耐熱性、機械的特性に優れた金属酸化物と活性エネルギー線硬化型樹脂との複合体の製造法を提供することができる。

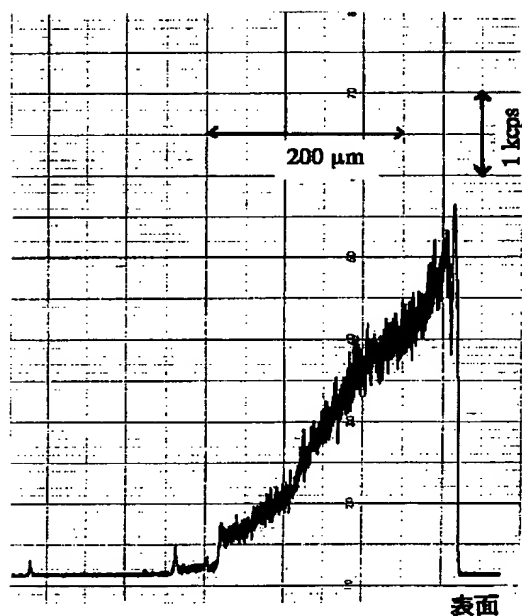
10 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例6により得られた活性エネルギー線硬化型樹脂とシリカとの複合体断面のSiのEPMA測定結果を示す図である。

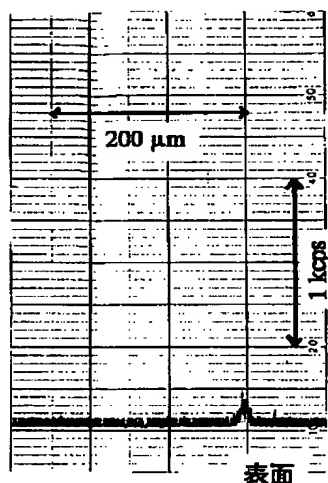
【図2】 比較例5により得られた活性エネルギー線硬化型樹脂とシリカとの複合体断面のSiのEPMA測定結果を示す図である。

【図3】 実施例7により得られた活性エネルギー線硬化型樹脂とシリカとの複合体断面のSiのEPMA測定結果を示す図である。

【図1】



【図2】



【図3】

